

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040723

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

---

(51)Int.Cl.

A61K 6/093

---

(21)Application number : 2001-221141

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP  
TOKUYAMA DENTAL CORP

(22)Date of filing : 23.07.2001

(72)Inventor : IMAKURA TAKAAKI  
KAWAGUCHI TOSHIO

---

## (54) DENTAL CURING COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a dental curing composition comprising an organopolysiloxane curing composition, especially a composition preventing sagging of a paste while suppressing the viscosity to a low level and readily carrying out uniform piling on a coated surface of a denture, etc., even to the border in a flexible lining material or a dental mucosal regulating material.

**SOLUTION:** This dental curing composition comprises the organopolysiloxane curing composition. The dental curing composition is characterized as comprising (I) a silicone resin filler and/or a silica filler and (II) a liquid polyether such as polyethylene glycol or polypropylene glycol.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40723

(P2003-40723A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl.<sup>1</sup>

識別記号

F I

テボート\* (参考)

A 6 1 K 6/093

A 6 1 K 6/093

4 C 0 8 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-221141(P2001-221141)

(71) 出願人 000003162

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(22) 出願日 平成13年7月23日 (2001.7.23)

(71) 出願人 391003576

株式会社トクヤマデンタル

東京都台東区台東1丁目38番9号

(72) 発明者 今倉 貴明

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

(72) 発明者 川口 俊夫

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト

クヤマ内

Fターム(参考) 4C089 A403 B413 B608 B611 CA07

(54) 【発明の名称】 歯科用硬化性組成物

(57) 【要約】

歯科用硬化性組成物

【課題】 オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなる歯科用硬化性組成物、特に、軟質裏装材や歯科用粘膜調整材において、粘度を低く抑えたままペーストの垂れを防止し、装置等の塗布面に対して辺縁部まで均一に盛り付けることが容易である組成物を提供すること。

【解決手段】 オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなる歯科用硬化性組成物において、(I) シリコン樹脂系充填材及び/又はシリカ系充填材、並びに (I) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の液状のポリエーテルを含んでなることを特徴とする歯科用硬化性組成物。

## 【帯許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなる歯科用硬化性組成物において、(1)シリコン樹脂系充填材及び/又はシリカ系充填材、並びに(1)液状のポリエーテルを含んでなることを特徴とする歯科用硬化性組成物。

【請求項2】 オルガノポリシロキサン系硬化性組成物が、(A)末端に炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基を分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、(B1)ケイ素原子に直接結合している水素原子が分子中に少なくとも3個存在するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び(C)ヒドロシリル化触媒を含んでなる請求項1記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項3】 オルガノポリシロキサン系硬化性組成物が、さらに(B2)ケイ素原子に直接結合している水素原子が分子中に1個又は2個存在するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含んでなる請求項2記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項4】 (II)液状のポリエーテルが、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールである請求項1～3の何れかに記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項5】 義歯床用裏装材である請求項1～4の何れかに記載の歯科用硬化性組成物。

【請求項6】 義歯床用裏装材が歯科用粘膜調整材である請求項5記載の歯科用硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなる歯科用硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】オルガノポリシロキサン系硬化性組成物は、安定した弾性を有し、生体為害性が極めて少なく、材料の経時安定性等にも優れた硬化体が得られるため、近年になって義歯床用裏装材、印象材、適合試験材などの歯科用材料として汎用されている。

【0003】これらの歯科用硬化性組成物（以下、単に硬化性組成物とも称する）を、意図した形通りに硬化させるためには、ペーストの塗布や盛り付け時において垂れを防止することが重要である。特に、歯科用粘膜調整材や軟質裏装材等の義歯床用裏装材として用いる場合には、下記説明する如くに該性状の改善は極めて重要である。

【0004】即ち、義歯を長期間使用すると、歯槽堤の吸収等により義歯との適合が次第に悪くなり、維持、安定が不良になってくる。そして、不適合になった義歯をそのまま使用し続けると、義歯床下粘膜に不均一な圧力が加わるため、該粘膜に潰瘍や炎症が発生したり、咬合時に痛みを感じたりすることになります。このように不

行ったり、使用中の義歯を軟質材料で裏装して義歯の粘膜に対する適合性を回復させる必要があり、一般に入手可能なアクリレート系、あるいはオルガノポリシロキサン系の硬化性組成物からなる歯科用粘膜調整材や軟質裏装材が使用されている。

【0005】ここで、歯科用粘膜調整材は、義歯修理の前段階で口腔粘膜の治療用として使用するものであり、その目的からして高い柔軟性を必要とする。その使用期間は口腔粘膜が健全な状態に回復するまでの1週間～数週間の比較的短期間であるため、除去しやすい材料が望まれる。現状では義歯との接着性を重視して、アクリレート系ポリマー、可塑剤およびアルコールからなるタイプが多いが、治療後の義歯床からの除去が難しいという欠点がある。一方、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなるタイプは、上記義歯床からの除去性に優れるものの、後述するように柔軟性と垂れに比べコスト性状を両立することが難しいため粘膜調整材として広く普及するには至っていない。

【0006】また、軟質裏装材は、義歯を修理するための材料であり、修理後長期間に渡って変形しない硬さと強度が必要とされる材料である。本材料は粘膜調整材よりも比較的硬いため、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物が主に用いられ、硬化体の架橋の程度や充填材の含有量を調整することで上記性能を満足するように設計されている。

【0007】一般に、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物の調製法としては、ペーストまたは液状の硬化触媒を含む母材（甲材）と硬化触媒を含まない部材（乙材）の二材を別々に保存しておき、使用直前に両者を混練することにより行われる。硬化性組成物は、混練の操作性、特に練和性の観点からその粘度は低いことが望ましく、機械的強度の向上等の観点から配合される充填材成分の含有量を少なくして、該目的を達成することが必要になる。また、前記したように硬化体にとりわけ高い柔軟性が求められる歯科用粘膜調整材にあっては、該性状を満足するためにも、上記充填材成分の使用量は極力低く抑える必要がある。

【0008】しかしながら、これら義歯床用裏装材に使用されるオルガノポリシロキサン系硬化性組成物、特に、上記理由から粘度を低くした組成物は、混練した両材の混合物が垂れ易くなり、義歯へ盛り付け難くなるという問題があった。また、混合物が垂れ易くなると、盛り付けた硬化性組成物を患者の口腔内で硬化させる時に、義歯床下に盛り付けた混合物が流失してしまい、形成される裏装材の形状が義歯の口腔内への強固な吸着に必要な丸みを帯びたものにならなくなる。

【0009】以上の観点から、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなる歯科用硬化性組成物、特に、軟質裏装材や歯科用粘膜調整材において、粘度を低く抑え

で刃縁部まで均一に盛り付けることが容易である組成物を提供することが大きな課題であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなる歯科用硬化性組成物において、(I) シリコン樹脂系充填材及び/又はシリカ系充填材、並びに (II) 液状のポリエーテルを含んでなることを特徴とする歯科用硬化性組成物を用いることにより、上記課題を克服できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなる歯科用硬化性組成物において、

(I) シリコン樹脂系充填材及び/又はシリカ系充填材、並びに (II) 液状のポリエーテルを含んでなることを特徴とする歯科用硬化性組成物である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物からなる公知の歯科用硬化性組成物に対して何ら制限なく適用できる。ペーストに垂れが発生し易く、本発明の効果が顕著に発揮されることから、加熱時に於ける 25℃の粘度が 10～3000 ポイズの硬化性組成物であるのが好ましい。軟質装飾材は、該粘度が、通常、300～1500 ポイズであり、本発明が好適に適用できる。さらに、歯科用粘貼調整材は、該粘度が 100～1000 ポイズと特に低いため、本発明が特に好適に適用できる。

【0013】本発明における、オルガノポリシロキサン系硬化性組成物とは、シロキサン結合を主鎖とする化合物が重合して硬化するタイプの硬化性組成物である。硬化体は、通常、シリコーンゴムと称される、安定した弾性を有するものになる。

【0014】硬化させるための重合様式としては、熱加硫型、縮合型、付加型、紫外線硬化型等が挙げられるが、硬化性組成物が前記歯床用装飾材である場合には、患者の口腔内で直接硬化させることが出来、しかも副生成物が発生しないことから常温付加重合型が好ましい。

【0015】常温付加重合型のオルガノポリシロキサン系硬化性組成物としては、ヒドロシリル化反応により硬化する公知の組成物が何ら制限なく使用できるが、通常は、硬化成分として、(A) 末端に炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基を分子中に少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン、(B1) ケイ素原子に直接結合している水素原子が分子中に少なくとも 3 個存在するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び (C) ヒドロシリル化触媒を含むものが使用される。

【0016】ここで、成分 (A) の末端に炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基を分子中に少なくとも 2 個有する

に直接結合している水素原子が分子中に少なくとも 3 個存在するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを架橋させる架橋材として働き、成分 (C) のヒドロシリル化触媒は架橋反応であるヒドロシリル化反応の触媒として働く。

【0017】なお、説明の便宜のため、「末端に炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基を分子中に少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン」及び「分子中にケイ素原子に直接結合している水素原子 (Si-H 基に対応する) を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン」をそれぞれ単に「不飽和結合含有シロキサン」及び「Si-H シロキサン」ともいう。

【0018】成分 (A) は、末端に炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基を分子中に少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサンであればその構造は限定されず、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0019】また、粘度は特に制限されないが、硬化前のペーストの性状、硬化後に得られる硬化体の性状等の点から、25℃において 10～3000 ポイズ、特に、10～1500 ポイズであるのが好ましい。なお、成分 (A) として数種類の不飽和結合含有シロキサンを混合して使用した場合には、上記粘度は混合物の粘度を意味する。

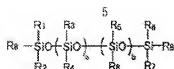
【0020】成分 (A) の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する末端に炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基としては、好ましくは、ビニル基、アリル基、1-ブチニル基、エチニル基等が例示される。これらのうち、合成、入手のしやすさからビニル基が最も好ましい。これらの末端に炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基は、オルガノシロキサンの分子鎖の末端、または中間のいずれかに存在しても、あるいはその両方に存在してもよい。硬化時の反応性、硬化後の硬化体が優れた物理的性質を有するためには、少なくとも 1 個は末端に存在していることが好ましい。

【0021】成分 (A) の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する上記の「末端に炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基」以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基のようなアリール基、クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等の置換アルキル基等が例示される。これらのうち合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。

【0022】本発明で使用できる成分 (A) の代表的なものをごく示せば、

【0023】

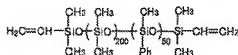
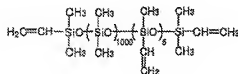
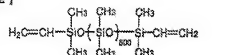
【化1】



【0024】（ただし、aは400～1500の整数であり、bは0～5の整数であり、R1～R7は各々同種又は異種のアルキル基またはアリール基であり、R8は炭素-炭素不飽和結合を持つ有機基である。）で示されるオルガノポリシロキサン等が挙げられる。具体的には、

【0025】

【化2】



【0026】（ただし、Phはフェニル基を示す。）等が挙げられる。

【0027】なお、上記化合物及び後述する実施例、比較例に用いられる不飽和結合含有シロキサン中の各繰返し構成単位の結合順序は全く任意であり、構造式中に示される繰返し構成単位の数は各構成単位の総量を示すにすぎない。

【0028】本発明において使用できる成分（B1）は、ケイ素原子に直接結合している水素原子が分子中に少なくとも3個存在するオルガノヒドロジェンポリシロキサン系硬化性組成物においては、さらに、（B2）ケイ素原子に直接結合している水素原子が分子中に1個又は2個存在するオルガノヒドロジェンポリシロキサンを共存させて反応を行っても良い。この成分（B2）を配合すると、弾性率が小さくなる傾向があり、硬化体の粘弾性を調節しやすくなる。

【0029】成分（B1）中のSi-Hシロキサン分子中に存在する有機基は、特に限定されず、例えば前述した成分（A）の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する”末端に炭素-炭素不飽和結合を有する有機基”以外の有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。かかるSi-Hシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0030】本発明で使用できる成分（B1）の代表的なものを一般式で示せば、

【0031】

【化3】

【0032】（ただし、cは1～100の整数であり、dは3～50の整数であり、R9～R15は各々同種又は異種のアルキル基またはアリール基であり、R16はアルキル基、アリール基または水素原子であり、R17は水素原子である。）で示されるSi-Hシロキサンが挙げられる。具体的には、

【0033】

【化4】

\*ロキサンである。不飽和結合含有シロキサンと反応して架橋構造となるためには、ケイ素原子に直接結合している水素原子（すなわちSi-H基）が分子中に少なくとも3個は必要である。好適には3～50個有するのが好ましい。分子中に存在するSi-H基の数が3個より少ないと架橋構造とはならずゴム弾性体を得ることができない。

【0029】成分（B1）中のSi-Hシロキサン分子中に存在する有機基は、特に限定されず、例えば前述した成分（A）の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する”末端に炭素-炭素不飽和結合を有する有機基”以外の有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。かかるSi-Hシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0030】本発明で使用できる成分（B1）の代表的なものを一般式で示せば、

【0031】

【化3】

【0032】（ただし、cは1～100の整数であり、dは3～50の整数であり、R9～R15は各々同種又は異種のアルキル基またはアリール基であり、R16はアルキル基、アリール基または水素原子であり、R17は水素原子である。）で示されるSi-Hシロキサンが挙げられる。具体的には、

【0033】

【化4】

【0034】（ただし、Phはフェニル基を示す。）等が挙げられる。

【0035】なお、上記Si-Hシロキサンおよび後述する実施例、比較例に用いられるSi-Hシロキサン中の各繰返し構成単位の結合順序は全く任意であり、構造式中に示される繰返し構成単位の数は各構成単位の総量を示すにすぎない。

【0036】成分（B2）中のSi-Hシロキサン分子中に存在する有機基は、特に限定されず、例えば前述した成分（A）の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する”末端に炭素-炭素不飽和結合を有する有機基”以外の有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。かかるSi-Hシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0037】成分（B2）中のSi-Hシロキサン分子中に存在する有機基は、特に限定されず、例えば前述した成分（A）の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する”末端に炭素-炭素不飽和結合を有する有機基”以外の有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。かかるSi-Hシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

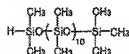
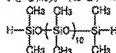
【0038】成分（B2）中のSi-Hシロキサン分子中に存在する有機基は、特に限定されず、例えば前述した成分（A）の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する”末端に炭素-炭素不飽和結合を有する有機基”以外の有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。かかるSi-Hシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0039】成分（B2）中のSi-Hシロキサン分子中に存在する有機基は、特に限定されず、例えば前述した成分（A）の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する”末端に炭素-炭素不飽和結合を有する有機基”以外の有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。かかるSi-Hシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0040】成分（B2）中のSi-Hシロキサン分子中に存在する有機基は、特に限定されず、例えば前述した成分（A）の不飽和結合含有シロキサンの分子中に存在する”末端に炭素-炭素不飽和結合を有する有機基”以外の有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。かかるSi-Hシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

成分(A)の不飽和結合含有シロキサン分子中に存在する”末端に炭素-炭素不飽和結合を有する有機基”以外の有機基と同様のものが例示されるが、合成、入手が容易で且つ硬化後に良好な物理的性質を与えるという点から、メチル基が最も好ましい。ケイ素原子に直接結合している水素原子は、オルガノシロキサンの分子鎖の末端、または中間のいずれに存在しても、あるいは2個有する場合は、その両方に存在してもよい。硬化時の反応性、硬化後の硬化体が優れた物理的性質を有するためには、少なくとも1個は末端に存在していることが好ましい。かかるSiHシロキサンは、直鎖状、分枝状または環状のいずれであってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0038】本発明で使用できる成分(B2)の代表的\*



【0042】(ただし、Phはフェニル基を示す。)等が挙げられる。

【0043】なお、上記SiHシロキサンおよび後述する実施例、比較例に用いられるSiHシロキサン中の各繰返し構成単位の数に任意であり、構造式中に示される繰返し構成単位の数はいずれの繰返し構成単位の総量を示すにすぎない。

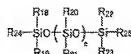
【0044】本発明の歯科用硬化性組成物において、反応させる成分(A)と成分(B1)との量は、成分(A)の末端炭素-炭素不飽和結合の総数に対する成分(B1)のケイ素原子に結合している水素原子の総数の比で表して0.2~3.0、特に0.3~2.0となる量比であることが好適である。特に、硬化性組成物が歯科用粘弾調整材である場合には、この比は0.3~1.0となる量比であることが好適である。他方、硬化性組成物が軟質包装材である場合には、この比は0.7~2.0となる量比であることが好適である。

【0045】また、成分(B2)を共存させる組成物においては、反応させる成分(A)、成分(B1)、及び成分(B2)との量は、成分(A)の末端炭素-炭素不飽和結合の総数に対する成分(B1)及び成分(B2)のケイ素原子に結合している水素原子の総数の比で表して0.5~5.0、特に0.7~5.0となる量比であることが好適である。特に、硬化性組成物が歯科用粘弾調整材である場合には、この比は0.7~2.0となる量比であることが好適である。他方、硬化性組成物が軟質包装材である場合には、この比は1.5~4.0となる量比であることが好適である。

\*なものを一般式で示せば、

【0039】

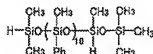
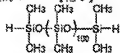
【化5】



【0040】(ただし、eは1~100の整数であり、R18~R23は各々同種又は異種のアルキル基またはアリール基であり、R24はアルキル基、アリール基または水素原子であり、R25は水素原子である。)で示されるSiHシロキサンが挙げられる。具体的には、

【0041】

【化6】



ドシリル化触媒は、前記成分(A)と、成分(B1)及び更に必要に応じて添加される成分(B2)とを反応(具体的にはヒドロシリル化反応)させて、オルガノポリシロキサンの架橋体からなるマトリックスを形成するための触媒として作用するものである。成分(C)は、このような触媒作用を有するものであれば、通常ヒドロシリル化反応触媒として使用されるものが制限なく使用できる。

【0047】好適に使用できる成分(C)を具体的に例示すれば、塩化白金酸、そのアルコール変性物、白金のビニルシロキサン錯体等の白金系触媒、また同様のロジウム系触媒などを挙げることができる。これらの中でも入手の容易さ等の点から白金系触媒が好ましい。なお、保存安定性を高めるためには、白金のビニルシロキサン錯体のようなコロidalの少ないものを使用するのが好適である。

【0048】成分(C)の配合量は、ヒドロシリル化反応は充分に進行させる量であれば特に制限されない。一般に、ある程度まではヒドロシリル化反応の速度は成分(C)の配合量の増加に伴い速くなるが、過剰量の使用は配合量に見合った効果が得られず、経済的に不利であるばかりでなく、逆に架橋反応の制剤が難しくなったり、着色等の問題を引き起こす傾向がある。従って、成分(C)の配合量を決定するに当たっては、この様な点を考慮しつつ各系毎に適宜決定すればよい。因みに、成分(C)が白金系触媒の場合には、成分(C)の好適な配合量は、白金量として成分(A)、成分(B1)及び必要に応じて配合される成分(B2)の合計量に対して

【0049】歯科用材料として使用される上記オルガノポリシロキサン系硬化性組成物には、通常、硬化体に機械的強度を付与するために充填材を配合するのが一般的である。本発明では、かかる充填材として (I) シリコーン樹脂系充填材及び/又はシリカ系充填材を用いる。これらの充填材成分は、該歯科用硬化性組成物を硬化させて得られる硬化体の機械的強度を補充するのみならず、密着する成分 (II) 液状のポリエーテルと共存することでペーストの垂れ性を低減する役割を持つ。

【0050】本発明に用いられる成分 (I) としては、オルガノポリシロキサンの硬化反応を阻害しないものであれば公知のものが何等制限なく使用できる。

【0051】好適に使用されるシリコーン樹脂系充填材を具体的に例示すると、ポリメチルシルセスキオキサン、ポリ (0.1~99.9mol%メチル+0.1~99.9mol%フェニル) シルセスキオキサン、ポリ (99~99.9mol%メチル+0.1~1mol%ハイドロゲン) シルセスキオキサン等が挙げられる。

【0052】これらの中で、オルガノトリアルコキシシランまたはその加水分解、縮合物の一種又はそれ以上の混合物をアンモニアまたはアミン類の水溶液中で加水分解、縮合させて得られたものが、塩素原子、アルカリ土類金属、アルカリ金属などの不純物がほとんどなく、また球状であり好ましい。

【0053】本発明で使用されるシリコーン樹脂系充填材の平均粒子径は0.1~100 $\mu$ m、好ましくは0.1~20 $\mu$ mのものが使用される。0.1 $\mu$ m未満のものは製造し難い上に、硬化性組成物として必要な量の充填が難しいという欠点があり、100 $\mu$ mを超えると、硬化体に必要な補強効果が得られ難くなる傾向にある。

【0054】また、好適に使用されるシリカ系充填材を具体的に例示すると、粉砕石英、溶融シリカ粉末、湿式シリカ、乾式シリカ粉末等が挙げられる。

【0055】さらに、これらシリカ系充填材は有機溶媒への分散性を高める為、粒子表面をトリメチルクロシラン、ジメチルジクロシラン、メチルトリクロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル等の表面処理剤で疎水化処理したものを使用することが好ましい。

【0056】本発明で使用されるシリカ系充填材の平均粒子径は10 $\mu$ m以下、好ましくは0.001~1 $\mu$ mのものが使用される。10 $\mu$ mを超えると、シリコーンゴム硬化体に必要な補強効果が得られ難くなる傾向にある。

【0057】本発明で使用される成分 (I) の添加量は、硬化性組成物を硬化させて得られる硬化体に必要とされる物性 (硬度、引張り強度及び引裂き強度等) に対応して随時調整すればよいが、硬化性組成物の全重量に対して1~30重量%の範囲が好適である。特に、硬物性

軟にするために、該成分 (I) の含有量は1~20重量%に低く抑えられる。しかし、このように充填材の含有量が少なくなると、前記したようにペーストは極めて垂れ易くなり、本願発明の効果は特に顕著に発揮されるものになる。他方、硬化性組成物が軟質歯装材である場合、上記充填材成分 (I) の含有量は、10~30重量%が好適である。

【0058】本発明の最大の特徴は、上記 (I) シリコーン樹脂系充填材及び/又はシリカ系充填材を含有するオルガノポリシロキサン系硬化性組成物において、成分 (II) 液状のポリエーテルを含有させることにある。それにより、ペーストの粘度や硬化体の柔軟性はほとんど変化させることなく、ペーストの垂れを著しく抑制し、義歯床用装材にあっては操作性や口腔内への装着の確実性を大きく改善できる。

【0059】上記成分 (II) 液状のポリエーテルとしては、25℃で液状の化合物であり、オルガノポリシロキサンの硬化反応を阻害しないものであれば公知のものが何等制限なく、単独あるいは2種類以上組み合わせで使用できる。なお、上記液状は、前記温度下で流動性を保持している限り粘液状であっても良い。

【0060】液状のポリエーテルとして好適に使用できるものは、ポリアルキレンオキシド単位を繰り返す単位として有するポリエーテルである。アルキレンオキシド基としては、炭素数2~4の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基を有するものが好ましい。

【0061】具体的には上記液状にある、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール；グリセリンの水酸基に上記ポリアルキレングリコールがエーテル結合したポリエーテル等が挙げられる。

【0062】このうち前記効果の高さおよび生体為害性等の観点からポリアルキレングリコールが好ましく、特に分子量が200~6000のポリエチレングリコール、分子量が400~35000のポリプロピレングリコールが最も好ましい。

【0063】本発明で使用される成分 (II) の添加量は、硬化性組成物の全重量に対して0.01~5重量%が好適であり、0.03~3重量%が特に好適である。添加量を5重量%より多くしても添加量に合わせた効果が得られず経済的にも不利であり、0.01重量%より少ないと効果が得られない。

【0064】成分 (II) の添加方法としては、他の成分と一緒に添加してもよいし、予め成分 (I) と混ぜることで該充填材の表面に存在させてから添加してもよい。

【0065】また、本発明の歯科用硬化性組成物において、硬化物の物性を損なわない範囲で、前記成分 (I) 以外の各種充填剤及び各種添加剤を添加してもよい。

【0066】上記の他の本発明としては、シリコーン

できる。この様な充填剤を例示すれば、ポリテトラフルオロエチレン粉末、ポリビニルピロリドン粉末等のフルオロカーボン樹脂系充填剤；その他ポリマー粉末；カーボンブラック；ガラス繊維；複合フィラー（無機酸化物とポリマーの複合体を粉砕したもの）等が挙げられる。

【0067】さらに、上記各種添加剤とは、具体的には、黒色白金、微粒パラジウム等の水素ガス吸収剤；1, 3-ジビニルシロキサン系硬化性組成物の反応抑制剤；二酸化チタン等の顔料；BHT等の酸化防止剤；キトサン等の抗菌剤；シリコーンオイル等の可塑剤；等である。

【0068】上記した各種充填剤や各種添加剤は目的に応じて適宜添加されるものであり、各種充填剤及び各種添加剤を配合する場合には、架橋硬化反応を行なう前にこれら各成分を配合すればよい。

【0069】本発明の歯科用硬化性組成物の調整方法は特に限定しないが、以下常温付加型のオルガノポリシロキサン系硬化性組成物を例に挙げて説明する。

【0070】まず、成分(I)、成分(II)、成分

(A)、成分(C)及び必要に応じて各種充填剤、各種添加剤の中から必要成分を適宜計量し、ニーダー、プラネタリー等の一般的な混練機、あるいは一般的な攪拌機によって均一になるまで混練、攪拌することにより、ペースト状あるいは液状の硬化性組成物（甲材）を得ることができる。

【0071】続いて、成分(I)、成分(II)、成分(A)、成分(B1)及び必要に応じて成分(B2)、各種充填剤、各種添加剤の中から必要成分を適宜計量し、上記甲材と同様の作業を行なうことにより、ペースト状あるいは液状の硬化性組成物（乙材）を得ることができる。

【0072】これらの甲材と乙材は、別々に保存しておき、使用直前に両者を混練することによりペースト状の混合物として使用に供される。

【0073】

【実施例】本発明を更に具体的に説明するための実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

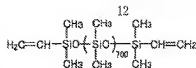
【0074】以下の実施例及び比較例において、試験に供した各成分は以下に示すものである。

1) 成分(A)

・ポリシロキサン1：下記式で表される $\alpha$ 、 $\omega$ -ジビニルポリジメチルシロキサン（粘度100ポイズ；GE東芝シリコーン製XCS6-A9609）

【0075】

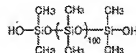
【化7】



【0076】・ポリシロキサン2：下記式で表される $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン（粘度1ポイズ；東レダウコーニング社製PRX413）

【0077】

【化8】

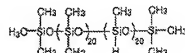


【0078】2) 成分(B1)

・SiHシロキサン1：下記式で表される化合物

【0079】

【化9】

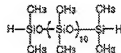


【0080】3) 成分(B2)

・SiHシロキサン2：下記式で表される化合物

【0081】

【化10】



【0082】4) 成分(C)

・白金触媒：白金のビニルシロキサン錯体

・スズ触媒：ビス（2-エチルヘキサノエート）スズの50%ポリジメチルシロキサン溶液

5) 成分(1)

・充填材1（シリコーン樹脂系充填材）：メチルトリメトキシシランを加水分解して得られるポリメチルシルセスキオキサン粉末（平均粒径3 $\mu\text{m}$ ）

・充填材2（シリカ系充填材）：煙燻質シリカ（平均粒径0.01 $\mu\text{m}$ ；トクマ製レオロシールMT10）

6) 成分(II)

・ポリエーテル1：分子量400のポリエチレングリコール（粘度1ポイズ；第一工業製薬社製PEG400）

・ポリエーテル2：分子量3000のポリプロピレングリコール（粘度6ポイズ；旭化成社製P3000）

7) その他の成分

・テトラエトキシシラン（GE東芝シリコーン社製TSELB24）

・ポリエーテル3：分子量6000のポリエチレングリコール（フレック社、第一工業製薬社製PEG6000）



また、以下の実施例及び比較例において、歯科用硬化性組成物の評価は下記の方法により測定した。

#### 1) 混和物の垂れ性の評価

甲材と乙材を1gずつ練和紙上に採取し、へらで30秒間練和した。その後、上記混合物をPPシート上に盛り付け、目盛りのついたガラス板に両面テープで貼りつけた。練和開始から55秒後に先端の目盛りを読み取り

(A値)、その5秒後にガラス板を垂直に立てた。その状態で1分間保持し、練和開始から2分後の練和物の先端の目盛りを読み取った(B値)。垂れ性Dの値を以下の式より算出した。

$$D(\text{mm}) = B - A$$

#### 2) 粘度

25℃において、上記甲材と乙材を30秒間練和し、練和終了後直ちにこの混合物の粘度をCSレオメータ(キャリメ社製)にて、トルク30000dyne・cmの条件で測定した。

#### 3) 硬化体のショアA硬度

直径9mm、高さ12mmの硬化体を作製し、37℃水中に2時間保存した。その後、23℃の室内に5分間静置し、スプリング式硬さ試験機(A型)によって9.8Nの荷重を加え、30秒経過した時の値をショアA硬度とした。なお、粘弾調整材として好適に使用できるのはショアA硬度が15以下であり、軟質裏装材として好適に使用できるのは20~40の場合である。

#### 【0083】実施例1

下記甲材と乙材とからなる歯科用粘弾調整材を製造した。

【0084】充填材1を10重量部、充填材2を5重量部、ポリエーテル1を1重量部、ポリシロキサン1を100重量部を計量し、2Lのプラネタリミキサ(井上製作所製)で30分間攪拌、混合した。その後、白金触媒を0.5重量部添加し、更に20分攪拌後、真空ポンプで10分間減圧にして脱泡を行なうことで甲材を調製した。

【0085】また、充填材1を10重量部、充填材2を5重量部、ポリエーテル1を1重量部、ポリシロキサン1を100重量部を計量し、プラネタリミキサで30分間攪拌、混合した。その後、ポリシロキサン1を0.8重量部、ポリシロキサン2を3.3重量部添加し、更に20分攪拌後、真空ポンプで10分間減圧にして脱泡を行なうことで乙材を調製した。

【0086】上記甲材と乙材を混練した混合物について垂れ性を測定した結果、4mmになった。また、粘度は550ポイズであった。さらに、硬化体のショアA硬度は10.9になった。

#### 【0087】実施例2~4

実施例1において、甲材及び乙材を表1に示した組成とする以外は実施例1と同様に実施した。評価結果を表1に示す。

#### 【0088】比較例1

実施例1において、成分(I)であるシリコーン樹脂系充填材及びシリカ系充填材を含有させない以外は実施例1と同様に実施した。垂れ性(D)は25mmであり、成分(I)を添加しないと垂れ性を低下させる効果が得られなかった。

#### 【0089】比較例2

実施例1において、成分(II)液状のポリエーテルを含有させない以外は実施例1と同様に実施した。垂れ性(D)は14mmであり、成分(II)を添加しないと垂れ性を低下させる効果が少なかった。

#### 【0090】比較例3

実施例1において、成分(II)液状のポリエーテルに代えてフレーク状のポリエーテル3を含有させる以外は実施例1と同様に実施した。垂れ性(D)は23mmであり、フレーク状のポリエーテルでは垂れ性を低下させる効果が得られなかった。

#### 【0091】

#### 【表1】

成分		15				15		
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
甲	充填材1	10	25	0	15	0	10	10
	充填材2	5	0	15	15	0	5	5
	ポリエーテル1	1	0	0	1	1	0	0
	ポリエーテル2	0	2	2	0	0	0	0
	ポリエーテル3	0	0	0	0	0	0	1
	ポリシロキサン1	100	100	100	0	100	100	100
	ポリシロキサン2	0	0	0	100	0	0	0
	白金触媒	0.5	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5
スズ触媒	0	0	0	0.7	0	0	0	
乙	充填材1	10	25	0	15	0	10	10
	充填材2	5	0	15	15	0	5	5
	ポリエーテル1	1	0	0	1	1	0	0
	ポリエーテル2	0	2	2	0	0	0	0
	ポリエーテル3	0	0	0	0	0	0	1
	ポリシロキサン1	100	100	100	0	100	100	100
	ポリシロキサン2	0	0	0	100	0	0	0
	SiHシロキサン1	0.8	1.7	0.8	0	0.8	0.8	0.8
	SiHシロキサン2	3.3	0	3.3	0	3.3	3.3	3.3
	テトラエトキシシラン	0	0	0	4	0	0	0
	流動性D (mm)	4	3	5	6	25	14	23
粘度 (ポイズ)	650	470	660	390	190	530	579	
ショアA硬度	10.9	12.6	35.5	36.8	6.7	10.6	11.0	

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、歯科用硬化性組成物に 20  
ついて、粘度をほとんど増加させることなく垂れ性を大  
きく改善できる。したがって、義歯床用裏装材に適用し  
た際には、練和後、義歯への盛り付けの操作が容易であ  
り、患者の口腔内に盛り付けた硬化性組成物を硬化させ

て義歯を装着させる時に、義歯床縁まで裏装材を十分  
に存在させることができ、安定的な義歯の装着が可能に  
なる。特に、歯科用粘膜調整材であるときには、上記効  
果は特に顕著に発揮され、操作性、柔軟性に優れ、口腔  
内に義歯を強固に吸着させることができる同材を提供で  
きる。